

09/831931

REC'D 08 DEC 1999

WIPO PCT



DN 99 / 631  
h

# Kongeriget Danmark

Patentansøgning nr. PA 1998 01497  
Indleveringsdag: 17 nov 1998  
Ansøger: Forskningscenter Risø  
Frederiksborgvej 399  
DK-4000 Roskilde

Herved bekræftes følgende oplysninger:

Vedhæftede fotokopier er sande kopier af følgende dokumenter:

- Beskrivelse, krav, sammendrag og tegninger indleveret på ovennævnte indleveringsdag.

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Erhvervsministeriet  
Patentdirektoratet



TAASTRUP 06 okt 1999

*Lizzi Vester*

Lizzi Vester  
Afdelingsleder

*Chas. Hude*

Patenter · Varemærker · Mønstre

70462

Si/Ben

P. ans. nr.

Modtaget PD

17 NOV. 1998

Forskningscenter Risø

Frederiksborgvej 399

4000 Roskilde

-----

Elektrokemisk celle.

-----

P. ER  
Tagt ...gaard °°  
Ulrik Nørgaard °°  
Hans P. Mathiesen °°  
Jørgen Siiger °°  
Ole Thierry-Carstensen °°  
Knud Findsen °°  
Henrik Zeuthen-Aagaard °°  
Ulla C. Klinge °°  
Peter Kim Jensen °°  
Birgitte Stephensen °°  
Erik Lichtenberg °°  
Jimmy Schlyter  
Bent Christensen °°  
Henrik Dylmer  
Peter Englev °°  
Susanne Nord sekretariat  
Kirsten M. Jensen årsafgiver  
UNDERSØGELSER  
Åse Damn

VAREMÆRKER  
OG MØNSTRE  
Kaj L. Henriksen °°  
Claus Hyllinge °°  
Birgitte Waagepetersen °°  
Henrik Jespersen °°  
Christian Kragelund  
Janne Bjerregaard  
Peter Larsen °°  
Nanil Price konsulent  
Inge Petersen fornyelser  
Sonja Nielsen overdragelser

ØKONOMI/EDB  
Steffen Hussing

° Medlem af De Danske  
Patentagenters Forening  
° European Patent Attorney  
° European Trade Mark  
Attorney

Chas. Hude A/S  
H.C. Andersens Boulevard 33  
DK-1553 København V

Telefon  
(+ 45) 33 15 45 14  
E-mail  
chashude@inet.uni-c.dk

Telefax  
(+ 45) 33 15 45 35 (Pat.)  
(+ 45) 33 15 51 08 (Vm.)

Telex  
19 538 hude dk

Girobank: 500-0599  
Bank: Unibank 5501-5010120700  
SE/MOMS: DK 12938179  
A/S reg.nr. 179.446

Opfindelsen angår en elektrokemisk celle, såsom en SOFC celle, omfattende en nikkel-baseret elektrodestruktur, eksempelvis i form af en Ni/YSZ anode, hvor der er tilsat Mn.

Fra JP 5-190183 er det kendt at tilsætte Mn til Ni/YSZ-anoden i en mængde på 5-50 metalatom% af anodematerialet. En fordel herved er, at anodens reaktionsmodstand ( $R_p$ )  
5 derved reduceres.

Formålet med nærværende opfindelse er at anvise, hvorledes reaktionsmodstanden  $R_p$  vil kunne reduceres yderligere, samt hvordan yderligere fordele i form af øget lednings-evne og begrænset katalytisk aktivitet kan opnås.

En elektrokemisk celle af den indledningsvis nævnte art er ifølge opfindelsen ejendom-  
10 melig ved, at den tilsatte mængde Mn udgør 0,5-5 metalatom%, fortrinsvis 1-4 metal-atom%, især 2-3 metalatom%.

En elektrokemisk celle kan fremstilles ved at påføre elektroder på en bærende elektrolyt eller elektrolyt på en bærende elektrode. Cellen kan fremstilles ved mellemliggende sintringer eller sintres, når flere eller alle komponenter er samlet.

15 En elektrokemisk celle bestående af en elektrolyt (også kaldet en membran) i kontakt med to elektroder af given sammensætning, hvoraf mindst en udsættes for en gasblanding, som er reducerende i forhold til luft, finder anvendelse i flere sammenhænge. I det følgende gives fire eksempler på, hvor en sådan nikkelbaseret elektrodes elektrokemiske, elektriske og katalytiske egenskaber er afgørende for cellens effektivitet.

20 i) En fastoxid brændselscelle (SOFC) er en katalytisk celle, som i hovedsagen består af en elektrolyt med anode og katode på modstående sider. Som anode anvendes i vid udstrækning en nikkel-elektrolyt komposit. Elektrolytten er oftest en Y-doteret  $ZrO_2$  (YSZ). Anoden fremstilles oftest ved sintring i luft, hvorfor NiO bruges. Under drift reduceres NiO til Ni i den reducerende anodegas, brændselscellen kan fødes med gas

(f.eks. brint eller methan) og producere strøm, eller drives med strøm og spalte f.eks. vand eller kuldioxid.

- ii) Til kemisk syntese ved fuld eller delvis oxidation af en forbindelse (f.eks. methan, ethan, eller methanol) kan en elektrokemisk reaktor anvendes. Reaktoren kan være baseret på elektrokemiske celler med to elektroder, hvoraf i hvert fald den ene (den aktive elektrode) katalyserer oxidationen. Denne elektrode kan typisk være nikkelbaseret.
- iii) Til fremstilling af f.eks. syntesegas ved delvis oxidation af f.eks. methan kan der anvendes en oxygenseparationsmembran. Denne membran kan være en tæt elektrolyt som ovenfor nævnt, eller en elektrolyt, som er tilføjet elektronisk ledningsevne (internt kortsluttet), hvorpå en nikkelbaseret elektrode katalyserer oxidationen. En reaktant f.eks. ilt, vand eller kuldioxid kan iblandes den reducerende gas eller ilt kan tilføres på ionform igennem membranen. Denne proces kan drives elektrisk ved at sende en strøm gennem cellen (tæt elektrolyt), eller cellen kan være internt kortsluttet (elektrolyt med elektronledningsevne).
- iv) Som sensor til måling af gassers sammensætning.

I de fire tilfælde i)-iv) er den nikkelbaserede elektrode udsat for en reducerende atmosfære, hvor en fuld eller delvis oxidation eller reduktion af en reaktant finder sted. Den elektrokemiske celledes grundlæggende funktion er således, at oxidere f.eks. methan, brint eller kulmonooxid under afgivelse af elektrisk strøm, eller at drive processen modsat ved at påtrykke en strøm og spalte f.eks. vand til brint og ilt.

Elektrodens effektivitet er typisk defineret ved følgende tre værdier: A) det til elektrodeprocessen knyttede effekttab, B) elektrodens elektriske ledningsevne og C) elektrodens katalytiske aktivitet.

Det følgende omhandler disse egenskaber for nikkelbaserede elektroder eller katalytisk aktive emner, som finder anvendelse i en brændselscelle, en elektrokemisk reaktor, på en oxygenseparationsmembran eller lignende.

### Definition af problemstilling

- 5 A) For at forbedre den elektrokemiske celles ydeevne og reducere prisen er man interesseret i at reducere det til elektrodeprocessen knyttede effekttab ( $W_{TAB} = R_p i^2$ ), i det følgende udtrykt ved reaktionsmodstanden  $R_p$  (også kaldet polarisationsmodstanden). Det har vist sig, at en Ni/YSZ komposit elektrode funktionelt (men ikke nødvendigvis fremstillingsmæssigt) kan opdeles i to zoner med forskellige primære funktioner. Fra den tæt
- 10 sintrede elektrolyt og i en afstand af op til af størrelsesordenen 10-20  $\mu\text{m}$  er elektroden elektrokemisk aktiv, dvs. her omsættes reaktanter ved oxidation eller reduktion og under frigivelse eller optagelse af elektroner. Til dette lag knytter sig en lavest opnåelig reaktionsmodstand  $R_p$  for den pågældende elektrode.
- B) Den overliggende elektrodestruktur tjener primært til kontaktering og som elektron-
- 15 leder, idet omsætning af reaktanter i det aktive lag kun sker i det omfang, elektroner kan ledes til eller fra elektroden. Denne ledningsevne bliver væsentlig, idet der i den elektrokemiske celles tekniske udformning kan være en vis afstand (af størrelsesordenen mm eller mere) imellem elektrodens kontaktpunkter til den struktur, som etablerer den elektriske kontakt til cellen.
- 20 C) For en SOFC som drives på naturgas eller methan bør den endotherme dampreformeringsreaktion af optimeringshensyn foregå på eller nær den aktive celle, hvor der udvikles varme. På grund af nikkels kraftige katalytiske egenskaber vil dampreformerin-
- 25 gen på en nikkelbaseret elektrokemisk celle typisk ske over de første få mm af elektroden nær gas-inlet, hvorved denne del af systemet afkøles kraftigt. Dette afsted-
- kommer termiske gradienter i systemet med risiko for brud. Man er derfor interesseret i at kunne dæmpe aktiviteten af en given mængde nikkel i elektroden med hensyn til

katalytisk omsætning af kulbrinter. Denne interesse knytter sig til hele elektrodestrukturen og først og fremmest til den overliggende elektrodedel, der varetager elektrodens ledningsevne, da det er denne del som udgør den største nikkeloverflade.

### Kendt teknik

- 5 A) Den kompositte Ni/YSZ elektrode til SOFC har været genstand for adskillige optimeringsstudier m.h.t. mikrostruktur, partikelstørrelsesforhold, sintringstemperatur og mængdeforholdet mellem de to materialer. Der er i litteraturen ikke fundet Ni/YSZ komposit anoder med lavere reaktionsmodstand  $R_p$  end 0,10-0,15  $\Omega\text{cm}^2$  ved 1000°C i brint med ca. 3% vand.
- 10 Der er opnået lavere  $R_p$  ved at anvende ruthenium i stedet for nikkel, men ruthenium er forholdsvis dyrt og vanskeligt at bearbejde til formålet.

I stedet for den typiske  $\text{ZrO}_2$  baserede elektrolyt kan der anvendes en blandet leder (baseret på f.eks.  $\text{PrO}_x$ ,  $\text{CeO}_2$ ), hvorved  $R_p$  sænkes. Igen er råmaterialerne relativt dyre.

- B) Kravet om en høj ledningsevne for elektroden kan tilgodeses ved at anvende en
- 15 Ni/YSZ komposit med et højt Ni-indhold, eller ved at sintre elektrodestrukturen ved en høj temperatur, således at nikkelpartiklerne bringes i god kontakt. Det er imidlertid ikke fordelagtigt at have et alt for højt nikkelindhold, da elektrodens termiske udvidelseskoefficient (TEC) herved øges og fjerner sig fra elektrolyttens, både i oxideret og i reduceret tilstand. Endvidere er det demonstreret, at revner forårsaget af forskellen i TEC
- 20 lettere forplanter sig imellem elektroden og den tætsintrede elektrolyt, når sintringstemperaturen er højere. Endelig bør Ni-indholdet være lavt for at minimere spænding i strukturen i tilfælde af utilsigtet oxidation af elektrodens nikkelindhold under drift.

C) Der kendes ikke nogen teknisk anvendelig metode til sænkning af nikkels katalytiske egenskaber, bortset fra en sænkning af nikkelindholdet/nikkeloverfladen, hvilket generelt

påvirker elektrodens polarisationsmodstand  $R_p$  og den elektriske ledningsevne i negativ retning.

### Sammendrag af opfindelsen

Ovennævnte tre problemer A)-C) kan i væsentlig grad afhjælpes ved at tilsætte  $MnO_x$  til den nikkelbaserede elektrode eller det nikkelbaserede katalytiske emne. Her og i det følgende anvendes benævnelsen  $MnO_x$  om alle tænkelige forbindelser, som kan tilføre grundstoffet Mn, idet der under normale driftsforhold for disse strukturer kun vil forekomme Mn-oxider eller et blandet metaloxid indholdende Mn.

Ved hjælp af de i krav 2 angivne træk afhjælpes problemerne B) og C).

- 10 Opfindelsen skal nærmere forklares i det følgende under henvisning til tegninger, hvor
  - fig. 1 viser et skematisk tværsnit af en symmetrisk elektrokemisk celle, bestående af en elektrolyt og to ens elektroder, hvor hver elektrode er opbygget af tre elektrodelag,
  - fig. 2 de elektriske forbindelser til den symmetriske celle, anvendt til karakterisering af elektrodernes polarisationsmodstand  $R_p$ ,
  - 15 fig. 3 forsøgsdata i form af et impedansspektrum efter korrektion for elektrodeareal. Elektrodens polarisationsmodstand  $R_p$ , udgør ca.  $2/3$  af afstanden mellem kurvens akseskæringer på abscissen.
  - 20 fig. 4 et ækvivalentkredsløb anvendt til kurvetilpasning af forsøgsdataene i fig. 3; L er en induktans,  $R_s$  seriel modstand i elektrolytten,  $R_1$  og  $R_2$  udgør tilsammen polarisationsmodstanden  $R_p$ , mens  $R_D$  er diffusionsmodstand i gassen over elektroderne. Q er konstantfaseelement, som repræsenterer en ikke-ideel kapacitans tilknyttet de angivne modstande,

fig. 5 et snit gennem af en halvcelle til karakterisering af elektrodens in-plane ledningsevne. Et øvre elektrodelag af given tykkelse er lagt ovenpå en elektrolyt med et aktivt elektrodelag. Tykkelsen af det aktive elektrodelag er fortrinsvist mindre end  $20\mu\text{m}$ ,

fig. 6 en afbildning af kontaktering for karakterisering af in-plane ledningsevne i et øvre elektrodelag på en halvcelle som vist i fig. 5. Platintråde omviklet isolerende aluminarør presses imod elektrodefladen af en vægtbelastning. Platintrådene udgør fire kontakter i et kvadratisk arrangement, hvorimellem ledningsevnen af tynde lag kan måles,

fig. 7 en principskitse af en opstilling til måling af katalytisk aktivitet af et pulveriseret elektrodelag. En gasblanding etableres med massestrøms ventiler og føres successivt igennem følgende elementer via rør: En bobleflaske med vand på et termostattyret oliebad, hvorved vandindholdet af gassen øges, en pulveriseret katalysator på en seng af inert materiale i et opvarmet U-formet kvartsrør, hvor en katalytisk reaktion foregår, en kuldefælde, hvor gassens vandindhold nedbringes, og en gaschromatograf, hvor gassens sammensætning analyseres.

fig. 8 måledata, katalytisk aktivitet udtrykt som reformeringshastighed som funktion af indholdet af  $\text{MnO}_x$ , angivet som metalatom% Mn i elektrodelaget.

fig. 9 et tværsnit af en elektrokemisk celle, hvor en elektrolyt er påført to katodelag på den ene side og to anodelag på den anden side.

fig. 10 et tværsnit af eksperimentel kontaktering af en celle som vist i fig. 9. Cellens elektrodeflader påføres usintrede kontaktag på både anode og katode, disse lag sikrer kontakten til et vævet platinnet som påføres begge elektrodeflader.

Fig. 11 et tværsnit af en opstilling i en ovn til elektrisk karakterisering af en elektrokemisk celle. En kontakteret elektrokemisk celle som vist i fig. 10 er monteret imellem gasfordelingsplader med ribber og huller, disse gasfordelingsplader er igen monteret



imellem to sæt koncentriske aluminarør. Gasser tilføres elektroderne gennem de ydre rør og fjernes gennem de indre rør.

fig. 12 måledata, arealkorrigerede strømspændings kurver for hhv. kantspænding  $V_k$  og centerspænding  $V_c$ . Cellens DC modstand beregnes som den negative gennemsnits-  
5 hældning over hele det målte interval.

Tilsætning af  $MnO_x$  til hhv. det aktive elektrodelag som fortrinsvis udgør mindre end  $20\mu m$ , og det overliggende lag som kan være af en given tykkelse, er dokumenteret ved en række eksempler.

- 10 - Polarisationsmodstanden  $R_p$  målt ved  $850^\circ C$  og  $1000^\circ C$  i brint med 3% vand for en Ni/YSZ cermet anode er nedbragt ved tilsætning af  $MnO_x$  ved 1) imprægnering af en sintret elektrode, 2) ved påføring på elektrolytoverfladen før påføring og sintring af elektroden, og 3) ved iblanding i anodeopslæmningen før påføring og sintring. Ved  $850^\circ C$  er  $R_p$  nedbragt fra  $105 m\Omega cm^2$  til  $59 m\Omega cm^2$ , og ved  $1000^\circ C$  er  $R_p$  nedbragt fra  $79 \Omega cm^2$  til  $20 \Omega cm^2$ .
- 15 - Den elektroniske ledningsevne af et Ni/YSZ elektrodelag er ved tilsætning af  $MnO_x$  øget fra 14 til  $390 S/cm$  ved  $20^\circ C$  og fra 2.5 til  $60 S/cm$  ved  $1000^\circ C$ .
- Den katalytiske aktivitet af et Ni/YSZ cermet elektrodelag for dampreforming af methan er ved tilsætning af  $MnO_x$  reduceret fra 0.3 til  $0.005 \mu mol min^{-1} g^{-1}$ .
- 20 - Polarisationsmodstanden  $R_p$  af en Ni/YSZ anode på en elektrokemisk celle er ved tilsætning af  $MnO_x$  til anoden nedbragt fra  $0.25 \Omega cm^2$  til højst  $0.08 \Omega cm^2$  ved  $850^\circ C$ .

I det følgende uddybes eksemplerne:

### Reduktion af $R_p$ for Ni-baseret elektrode

Elektroderne påføres elektrolytten ved luftbåren sprøjtning af en partikelsuspension, men andre teknikker, såsom silketrykning og pensling kan også anvendes. Suspensionen tilvejebringes i opløsningsmidlet ethanol ved hjælp af dispergenten polyvinylbutyral, men andre opløsningsmidler og dispergenter kan også komme på tale. En elektrode består af et eller flere lag, hvortil kan anvendes partikelsuspensioner med forskellige sammensætninger. En passende partikelstørrelsesfordeling og homogenitet opnås ved kugleformaling af suspensionen. Efter påsprøjtning af en eller flere partikelsuspensioner sintres elektroden. Elektroden kan desuden tilføres additiver ved påføring af mellemliggende lag eller efterimprægnering med opløste salte eller suspensioner.

Til illustration af effekten af at tilsætte  $MnO_x$  til Ni-baserede elektroder er der fremstillet en referenceelektrode uden  $MnO_x$  og testelektroder med  $MnO_x$  - se tabel 1A. Elektroderne er påført begge sider af sintrede 8YSZ ( $ZrO_2$  doteret med 8 mol %  $Y_2O_3$ ) elektrolytter 1 - se fig. 1. Elektrolytterne 1 har en tykkelse på 160-180  $\mu m$ . De fremstillede celler er fragmenteret i tilnærmelsesvis kvadratiske emner med et areal på ca. 0,1-0,2  $cm^2$  og monteret imellem fire platintråde 6 med to på den centrale del af hver elektrodeflade - se fig. 2. Cellerne placeres i en ovn i en kontrolleret atmosfære af brint fugtet med 3 % vand ved 25°C. Cellernes impedans måles ved impedansspektroskopi ved åben spænding ( $\eta=0$ ) ved 850°C og 1000°C. En sådan måling er gengivet i fig. 3.

En kurvetilpasning af impedansmålingerne blev foretaget ved hjælp af programmet "Equivalent Circuit", idet et ækvivalent kredsløb blev tilpasset forsøgsdata. Ækvivalentkredsløbet består af kapacitancer C, induktanser L, resistanser R og konstantfaseelementer Q.

Det ækvivalente kredsløb, som anvendes til kurvetilpasningen er vist i fig. 4, hvor L er en induktion, som også dækker over fasefejl i måleudstyret ved høje frekvenser,  $R_s$  er en seriel modstand bestående hovedsageligt af modstand i elektrolytten,  $R_1$  &  $Q_1$  og  $R_2$  &  $Q_2$  svarer til begrænsende trin i elektrodereaktionen, medens  $R_D$  &  $Q_D$  svarer til gasfa-

se diffusionsmodstanden uden for anodestrukturen. Reaktionsmodstanden  $R_p$  beregnes herefter for elektroden som

$$R_p = (R_1 + R_2) \cdot A \cdot 1/2$$

5 hvor  $A$  er cellens areal, og faktoren  $1/2$  skyldes, at begge de to elektroder på cellen bidrager til målingen.

Table 1A

Emnetype	Det første lags sammensætning, metalatom %	Sintring og tykkelse	Efterfølgende lags sammensætning, metalatom %	Sintring og tyk- kelse	R <sub>p</sub> , 850°C, mΩcm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> , 1000°C, mΩcm <sup>2</sup>
Referenceemne	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	1300°C/2h 15μm	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	2 x 1300°C/2h 35μm	105	79
Imprægnering efter sintring	65.8 % NiO, 31.8 % 8YSZ, 2.4 % MnO <sub>2</sub> □	1300°C/2h 15μm	65.8 % NiO, 31.8 % 8YSZ 2.4 % MnO <sub>2</sub> □	2 x 1300°C/2h 35μm	86	20
Additiv på elektrolytoverfl ade	64.4 % NiO, 31.0 % 8YSZ, 4.6 % MnO <sub>2</sub> &	1300°C/2h 10μm	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	2 x 1300°C/2h 37μm	74	43
Additiv i anodelag	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ, 2.1 % MnO <sub>2</sub> #	1300°C/2h 5-6μm	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	2 x 1300°C/2h 50μm	59	66

□ Mn tilsat som opløsning af Mn(Ac)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O ved imprægnering af den sintrede elektrodestruktur.

& Mn tilsat som opløsning af Mn(Ac)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O malet på elektrolyt før sprøjtning af første anodelag.

# Mn tilsat som opløsning af Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O i partikelsuspensionen som udgør det første elektrodelag.

### Forbedret ledningsevne af Ni/doteret $ZrO_2$ -baseret elektrode

Ledningsevnen i elektrodens plan kan være en begrænsende faktor for elektrodens ledningsevne, såfremt afstanden mellem kontaktpunkter til den omgivende kontakterende struktur er større end tykkelsen af elektrodestrukturen. Dette er ofte tilfældet, hvor der kræves gasadgang til elektroden. En elektrokemisk celle med en nikkelbaseret aktiv elektrode af ringe tykkelse (under  $20\text{ }\mu\text{m}$ ) vil typisk skulle påføres et nikkelbaseret lag for at sikre en tilstrækkelig in-plane ledningsevne.

Et sådant komposit elektrodslag kan påføres ved sprøjtning af en partikelsuspension som ovenfor nævnt. Andre teknikker kan også komme på tale. Efter påføring af en eller flere partikelsuspensioner kan strukturen evt. sintres.

Til dokumentation af  $MnO_x$ 's positive indflydelse på in-plane ledningsevnen af et komposit nikkel-baseret elektrodslag er to Ni/8YSZ ( $ZrO_2$  doteret med 8 mol%  $Y_2O_3$ ) elektrodslag fremstillet med og uden  $MnO_x$ . Sammenligningen fremgår af tabel 1B. Elektrodslagene er sprøjtet på 10-20  $\mu\text{m}$  tynde Ni/8YSZ anoder på 8YSZ elektrolytter - se fig. 5.

De fremstillede halvceller er fragmenteret i emner af et areal på ca.  $1-2\text{ cm}^2$ , og fire Pt punktkontakter er etableret ved vægtbelastede Pt tråde 6 viklet om aluminarør 7 - se fig. 6. Emnet placeres i en ovn i en atmosfære af 9% brint i nitrogen med 3% vand, og opvarmes til  $1000^\circ\text{C}$ . Elektrodslagets 8 ledningsevne  $\sigma$  (ved  $1000^\circ\text{C}$ ) bestemmes ved en kvadratisk fire-punkts måling (Van der Pauw) teknik, som er kalibreret på et metallegeme med velkendt ledningsevne.

Efter ovennævnte karakterisering er emnerne afkølet under reducerende forhold, og deres ledningsevne ved stuetemperatur  $\sigma(20^\circ\text{C})$  er bestemt ved en traditionel lineær fire-punkts ledningsevne måling.

Table 1B

Emnetype	Elektrodelagets sammen- sætning, metalatom %	8YSZ partikelstørrelse	Sintning	$\sigma(20^\circ\text{C})$ , S/cm	$\sigma(1000^\circ\text{C})$ , S/cm
Referenceemne	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	20 % 0.3-0.4 $\mu\text{m}$ 80 % 10-50 $\mu\text{m}$	1250°C/2h	470	50
testemne	64.0 % NiO, 31.9 % 8YSZ, 4.1 % $\text{MnO}_2$ #	20 % 0.3-0.4 $\mu\text{m}$ 80 % 10-50 $\mu\text{m}$	1250°C/2h	1060	150
Referenceemne	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	40 % 0.3-0.4 $\mu\text{m}$ 60 % 10-50 $\mu\text{m}$	1250°C/2h	14	2.5
testemne	64.0 % NiO, 31.9 % 8YSZ, 4.1 % $\text{MnO}_2$ #	40 % 0.3-0.4 $\mu\text{m}$ 60 % 10-50 $\mu\text{m}$	1250°C/2h	390	60

# Tilsat som  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### Katalytisk aktivitet af Ni-baseret elektrode

For nikkel-baserede elektroder og katalytiske emner, hvor en elektronisk ledningsevne skal opretholdes, medens den katalytiske aktivitet af nikkel skal begrænses, er det ikke muligt at reducere nikkelmængden væsentligt under 30% i en porøs struktur.

- 5 I stedet kan den katalytiske aktivitet af tilstedeværende nikkel reduceres. I det følgende er det dokumenteret, at denne reduktion af katalytisk aktivitet for nikkel vil kunne frembringes ved tilsætning af  $\text{MnO}_x$ . En finkornet Ni/8YSZ ( $\text{ZrO}_2$  doteret med 8 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) baseret struktur er fremstillet ved at blande NiO, 8YSZ og en vandbaseret binder med vand til en viskøs masse, at valse denne masse til en plade af en tykkelse på 1 mm
- 10 og sintre denne plade ved  $1350^\circ\text{C}/8$  timer. En række af sådanne plader er fremstillet ved at iblande forskellige mængder  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . De undersøgte sammensætninger fremgår af tabel 1C. De sintrede plader knuses i en morter, og ved sigtning er fraktionen på 0,4-1,0 mm udtaget og undersøgt som katalysator for dampreforming af methan.

- Katalysatoren iblandes kvartssand i forholdet 1:5. Denne blanding placeres på en seng
- 15 af rent kvartssand i et U-formet kvartsrør ( $\varnothing_1 = 5\text{mm}$ ), gennem hvilket en gasblanding føres til en gaschromatograf - se fig. 7. Gasblandingen etableres ved blanding af rene gasser gennem termiske massestrømsmålere, gassen fugtes efterfølgende med vand i en bobleflaske 9 på et termostattyret oliebad 10. Gassen holdes efterfølgende på en højere temperatur, indtil den har passeret katalysatoren 11, for at hindre kondensering. Kvarts-
  - 20 røret 12 placeres i en ovn 13, og prøven opvarmes til  $900^\circ\text{C}$  i et flow af 9% brint i nitrogen. Prøven stabiliseres et døgn i ren brint med ca. 3% vand (mætning ved  $25^\circ\text{C}$ ) og køles derefter til  $850^\circ\text{C}$ . Gassen i røret skiftes til 67% methan + 33% vand (mætning ved  $88^\circ\text{C}$ ). Når gassen har passeret katalysatoren 11, kondenseres hovedparten af vandet ud i en kuldefælde 15 ( $8^\circ\text{C}$ ), og sammensætningen af den resterende gasmængde under-
  - 25 søges i en gaschromatograf 16. Gaschromatografen 16 (HP 5890 Series II) er udstyret med en 6 fod Porapak Q kolonne, en detektor, som måler termisk kapacitet (TCD), samt en HP3396A integrator. Den reformerede del af methangassen  $R_{\text{CH}_4}$  beregnes ud fra en kulstofbalance i gassen, som forlader katalysatoren 11.

$$R_{CH_4} = (C_{CO_2} + C_{CO}) / (C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4})$$

- hvor  $C_x$  angiver koncentration af hhv. methan ( $C_{CH_4}$ ), kuldioxid ( $C_{CO_2}$ ) og kulmonooxid ( $C_{CO}$ ).  $R_{CH_4}$  normeres i forhold til den afvejede mængde Ni/8YSZ katalysator og indgangsgassens sammensætning og hastighed i røret, som omslutter katalysatoren 11, hvorefter reformeringshastigheden i  $\mu\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$  er givet. De beregnede værdier baseret på målingerne er vist i fig. 8.

Tabel 1 C

Emnetype	Katalysatorens sammensætning, metalatom%	Sintring
Referenceemne	67,4% NiO, 32,6% 8YSZ	1350°C/8h
Testemne	65,0% NiO, 31,4% 8YSZ, 3,6% $\text{MnO}_2$ #	1350°C/8h
Testemne	63.5% NiO, 30.6 % 8YSZ, 5.9 % $\text{MnO}_2$ #	1350°C/8h

# tilsat som  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

#### Demonstration af elektrokemisk celle

- Til effektproduktion fra en brændselsgas og luft kan en elektrokemisk celle (fig. 9) med  $\text{MnO}_x$  fremstilles på følgende måde:

- En tæt 8YSZ ( $\text{ZrO}_2$  doteret med 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) elektrolyt af en tykkelse på  $170\mu\text{m}$  fremstilles ved sintring ved  $1350^\circ\text{C}$  efter foliestøbning.
- En partikelsuspension indeholdende 55,8 w/o 8YSZ og 44,2 w/o NiO påsprøjtes den ene elektrolytside (anodesiden) og sintres ved  $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ , hvorved der opstår et porøst lag af en tykkelse på ca.  $15\mu\text{m}$ .
- En anden partikelsuspension indeholdende 42,6 w/o 8YSZ og 53,6 w/o NiO og 3,8 w/o  $\text{MnO}_2$  (3,9 metalatom%) tilsat i form af  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  påsprøjtes i to omgange oven på det først påførte lag på anodesiden og sintres efter hver påsprøjting ved  $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ , hvorefter det udgør et porøst lag af en tykkelse på ca.  $35\mu\text{m}$ .



- En tredje partikelsuspension indeholdende 40 w/o 3YSZ og 60 w/o  $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.90}\text{MnO}_3$  sprøjtes på den anden side af elektrolytten (katodesiden) og sintres ved  $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ , hvorefter det udgør et porøst lag af en tykkelse på ca.  $10\text{ }\mu\text{m}$ .
- 5 - En fjerde partikelsuspension indeholdende  $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.90}\text{Mn}_{1.10}\text{O}_3$  sprøjtes ovenpå den aktive katode i to lag, som hver sintres ved  $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ , hvorefter den udgør et porøst lag af en tykkelse på ca.  $30\text{ }\mu\text{m}$ .

Cellens ydeevne karakteriseres som følgende - se fig. 10.

- Anodesiden påføres et kontaktlag i form af en NiO suspension som påsprøjtes i et lag af en tykkelse på ca.  $50\text{ }\mu\text{m}$  og som ikke sintres.
- 10 - Katodesiden påføres et kontaktlag i form af et  $75\text{ }\mu\text{m}$  tykt foliestøbt lag, som pålægges ved opblødning i ethanol, og som ikke sintres.
- Cirkulære vævede Pt net af et areal på  $10,0\text{ cm}^2$  monteres symmetrisk på begge elektrodeoverflader.

Cellen er herved effektivt kontakteret over hele elektrodeoverfladen via platinnettene.

- 15 Cellen med kontaktering monteres mellem to plane gasfordelingsplader med huller og ribber, som sikrer gasadgang til elektroderne. Cellen og kontaktringen og gasfordelingspladerne monteres mellem to sæt aluminarør i en ovn - se fig. 11. Cellen opvarmes til en temperatur på  $1050^\circ\text{C}$ . Temperaturen måles ved hjælp af termoelementer  $1\text{ mm}$  over cellens centrum.
- 20 Katodesiden fødes med luft, medens anodesiden fødes med brint fugtet med  $1,2\%$  vand ved  $11^\circ\text{C}$ , gasserne tilføres gennem de ydre rør og fjernes gennem de indre rør. Spændingen over cellen kan måles ved elektrodernes kant  $V_K$  og centrum  $V_C$  gennem strømfrie ledninger. Der trækkes strøm på cellen gennem platinnettene og separate ledninger ved at belaste med eksterne modstande, og en strøm-spændingskurve, som vist i fig. 12, kan

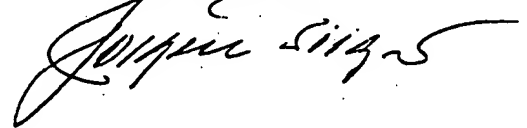
optages. Den negative hældning af strøm-spændingskurven udgør cellens DC modstand, i dette tilfælde omkring  $0.63 \Omega\text{cm}^2$  vurderet konservativt over hele det målte interval.

- Cellens DC modstand omfatter a) elektrolytmodstand (estimeret  $0.35 \Omega\text{cm}^2$  for  $170 \mu\text{m}$  8YSZ ved  $850^\circ\text{C}$ , b) katodens reaktionsmodstand (estimeret til  $0.20 \Omega\text{cm}^2$  som det bedst målte for denne type katode), c) anodens reaktionsmodstand, og d) modstand i cellens 5 kontaktering. Bidrag d) kan ikke måles separat, og antages her at være  $0.00 \Omega\text{cm}^2$ . Herefter resterer højst  $0.08 \Omega\text{cm}^2$  af cellens DC modstand, som kan tilskrives den Ni-baserede anode, som er tilført  $\text{MnO}_x$ .

- Referenceceller fremstilles på samme måde bortset fra 1), at der ikke er tilsat  $\text{MnO}_x$  og 10 2) de to yderste anodelag er sintret ved  $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$  for at sikre ledningsevne i stedet for kun  $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$  og 3) katoden er sintret ved  $1300^\circ\text{C}$ . Disse referenceceller giver ved en identisk test i bedste fald en DC modstand på  $1.00 \Omega \text{ cm}^2$ . Deraf kan en anode reaktionsmodstand på  $0.25 \Omega\text{cm}^2$  udledes på samme måde, gældende for Ni-baserede anoder uden tilsætning af  $\text{MnO}_x$ .

## PATENTKRAV

1. Elektrokemisk celle, såsom en SOFC celle, omfattende en nikkelbaseret elektrodestruktur, eksempelvis i form af en Ni/YSZ elektrode, hvor der er tilsat Mn, k e n d e-  
5 t e g n e t ved, at den tilsatte mængde Mn af den del af elektroden, som strækker sig mindre end 20  $\mu\text{m}$  fra elektrolytten, udgør 0,5-5 metalatom%, fortrinsvis 1-4 metalatom%, især 2-3 metalatom%.
2. Elektrokemisk celle ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den tilsatte mængde Mn i den del af elektroden som fortrinsvis er mere end 20  $\mu\text{m}$  fra elektrolytten, udgør  
10 0,5-10 metalatom%, fortrinsvis 1-6 metalatom%, især 4-5 metalatom%.
3. Bærende struktur baseret på Ni til kontaktering og fysisk understøttelse af en elektrokemisk celle eksempelvis i form af en Ni/YSZ cermet til en SOFC, hvor der er tilsat Mn, k e n d e- t e g n e t ved, at den tilsatte mængde Mn udgør 0,5-10 metalatom%, fortrinsvis 2-6 metalatom%, især 4-5 metalatom%.

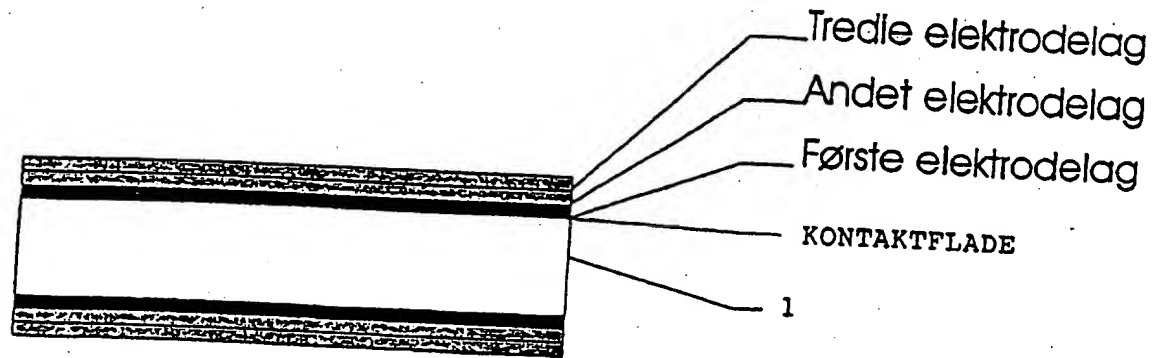


## SAMMENDRAG

Elektrokemisk celle såsom en SOFC celle omfattende en nikkelbaseret elektrodestruktur, eksempelvis i form af en NI/YSZ anode, hvor der er tilsat Mn. Ifølge opfindelsen udgør den tilsatte mængde Mn af den del af anoden som strækker sig mindre end  $20\text{ }\mu\text{m}$  fra elektrolytten 0,5-5 metalatom%. Derved forøges elektrodens effektivitet der typisk er defineret ved det til elektrodeprocessen knyttede effekttab, elektrodens elektriske ledningsevne og elektrodens katalytiske aktivitet.

Fig. 9

Modtaget PD  
17 NOV. 1998



*Fig 1*

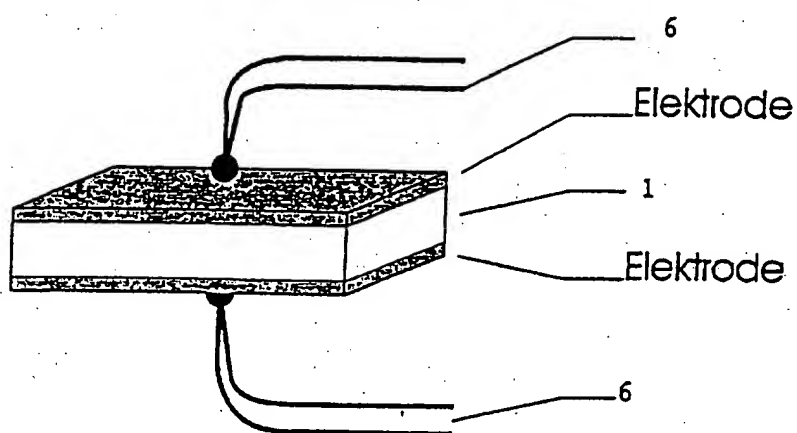


Fig 2

Modtaget PD

17 NOV. 1998

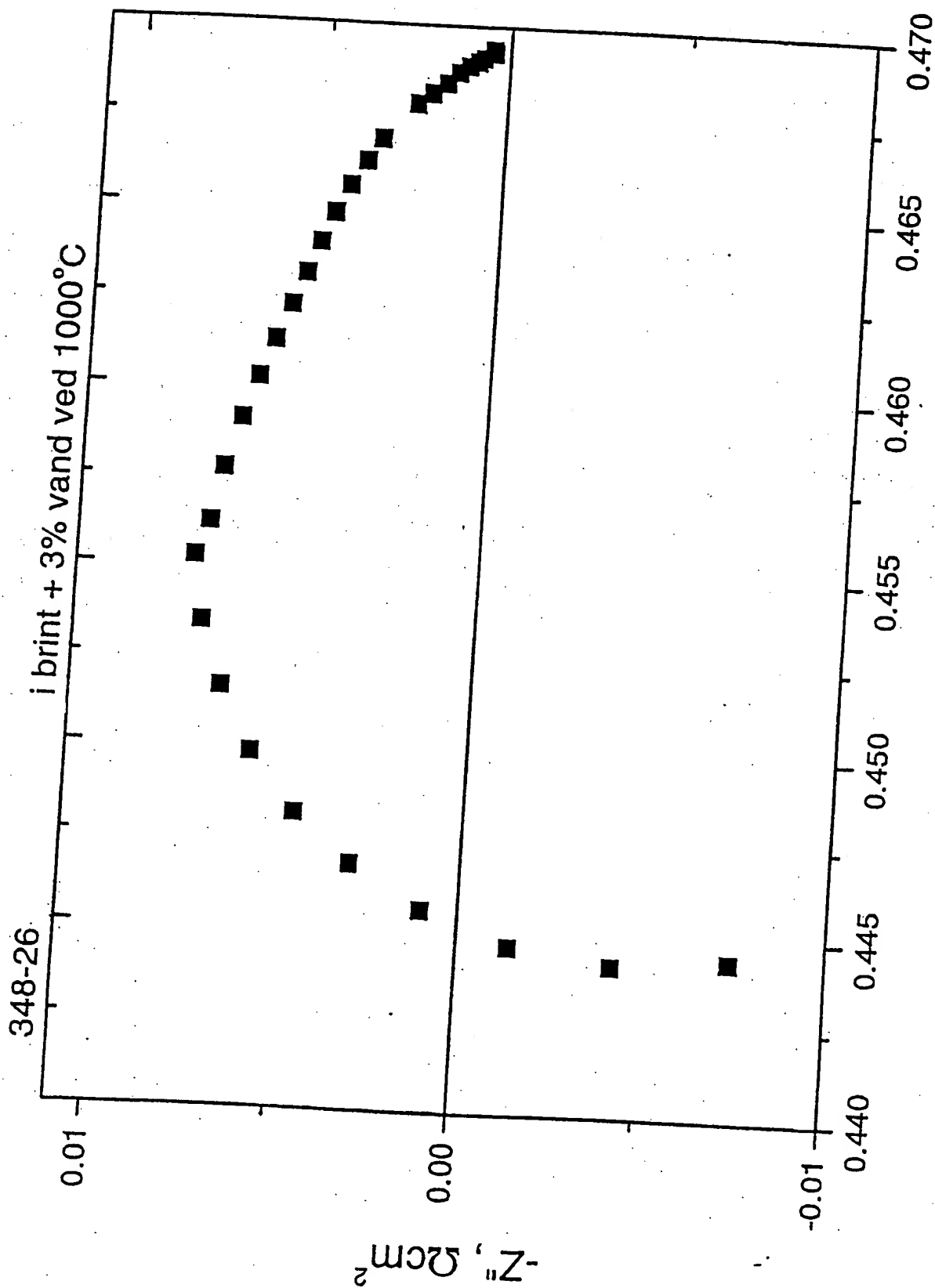


Fig 3

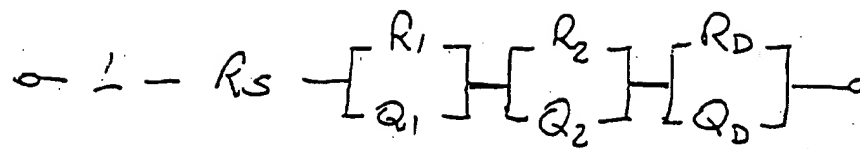


Fig. 4



Modtaget PD

17 NOV. 1998

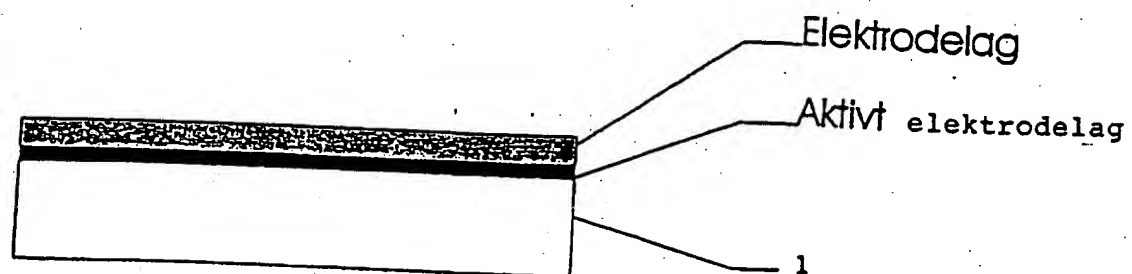


Fig 5

17 NOV. 1998

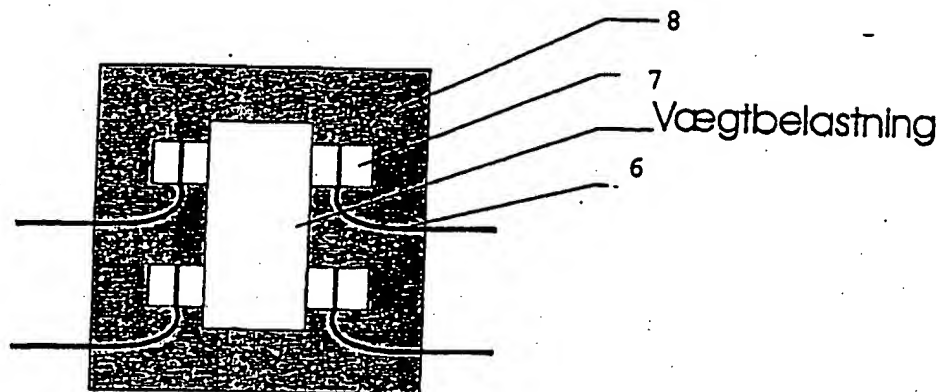


Fig 6

Modtaget PD  
17 NOV. 1998

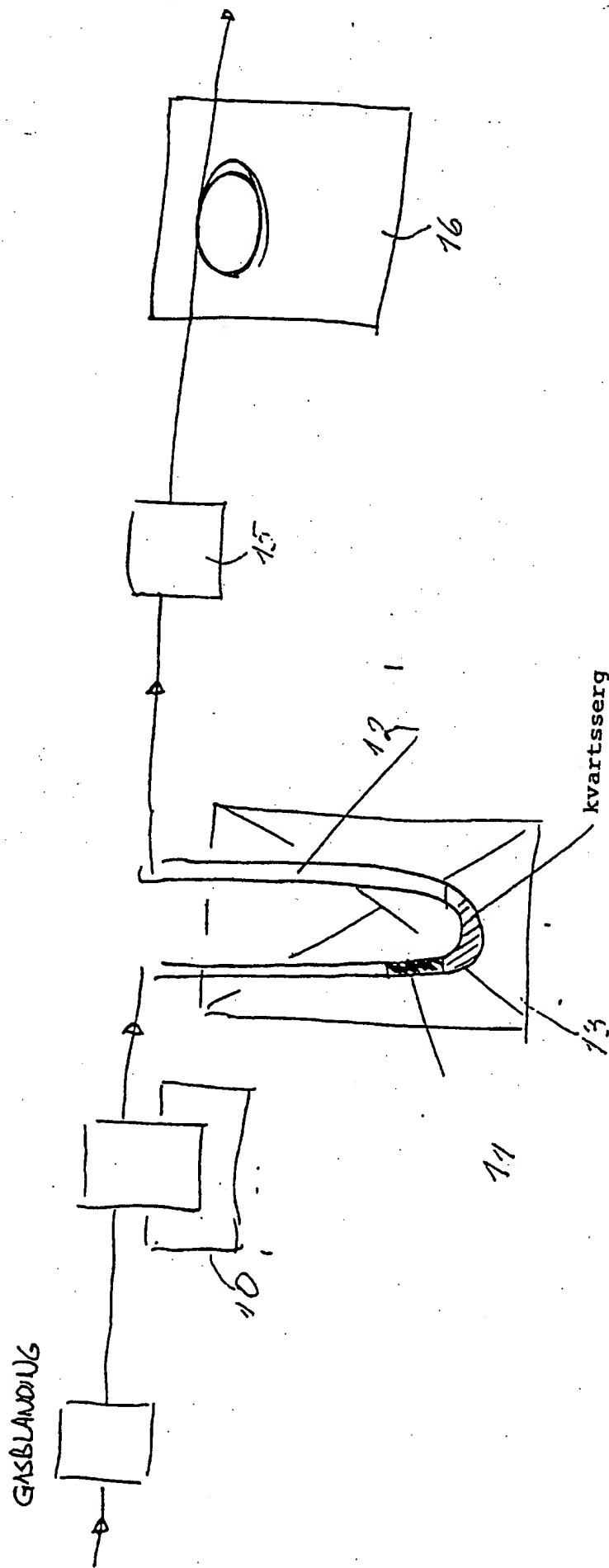
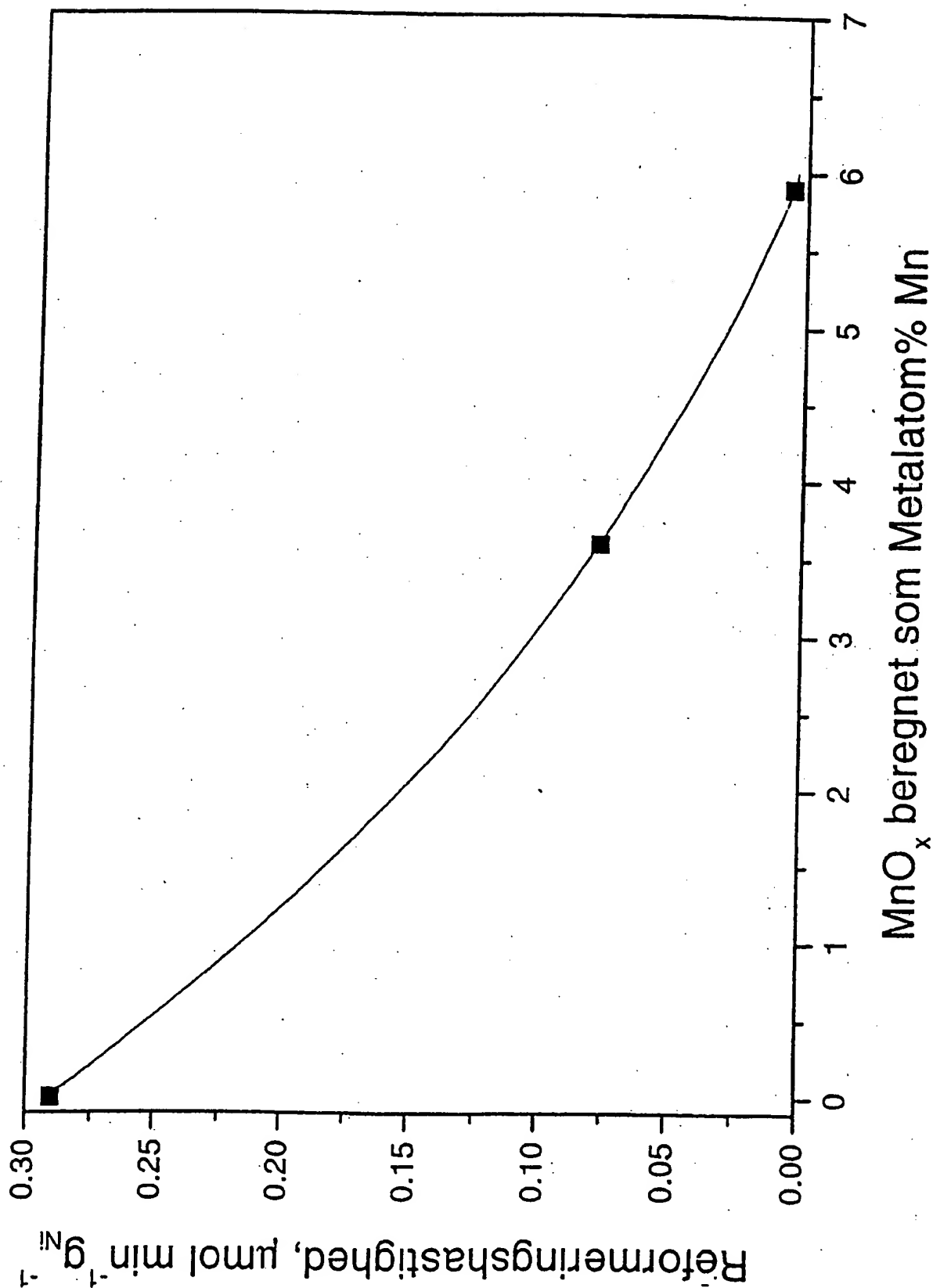


Fig 7



Modtaget PD  
17 NOV. 1998

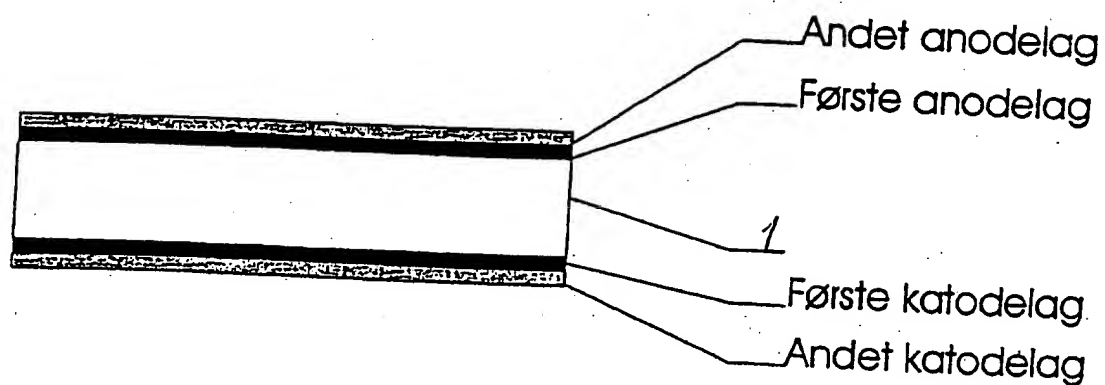
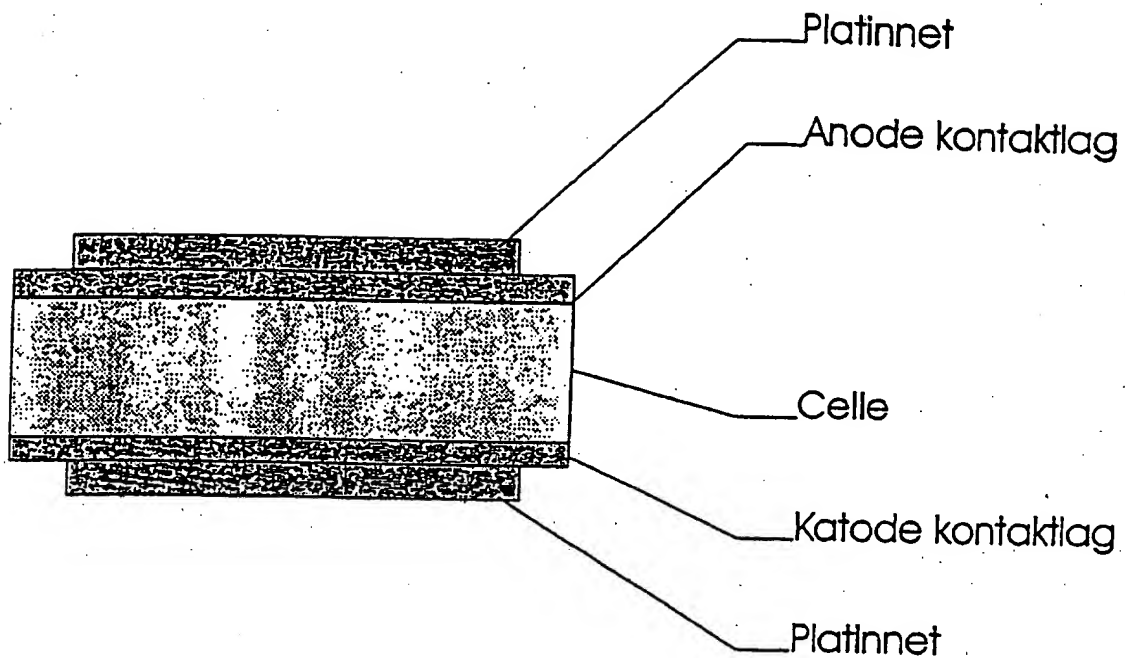


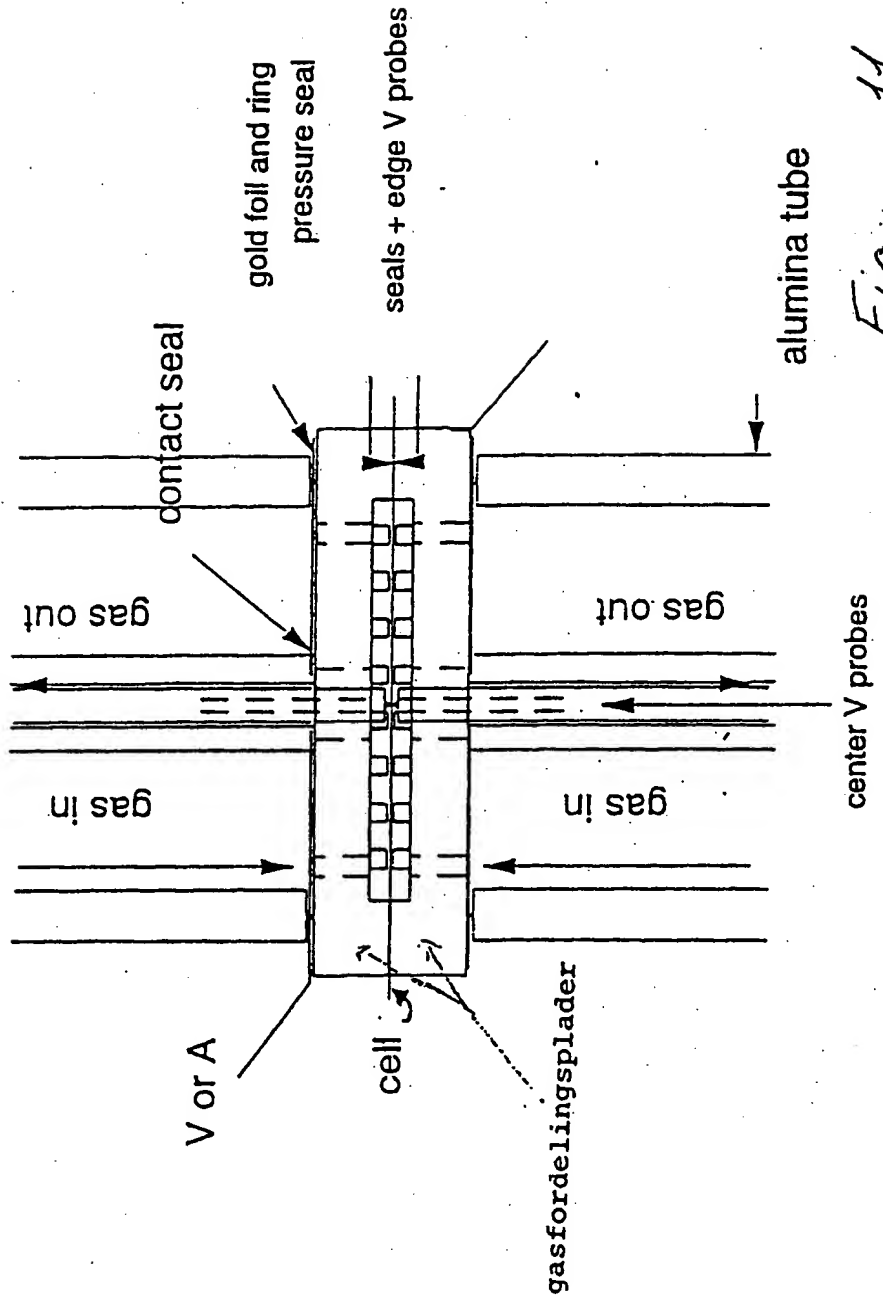
Fig 9

17 NOV. 1998



*Fig 10*

17 NOV. 1998



17 NOV. 1998

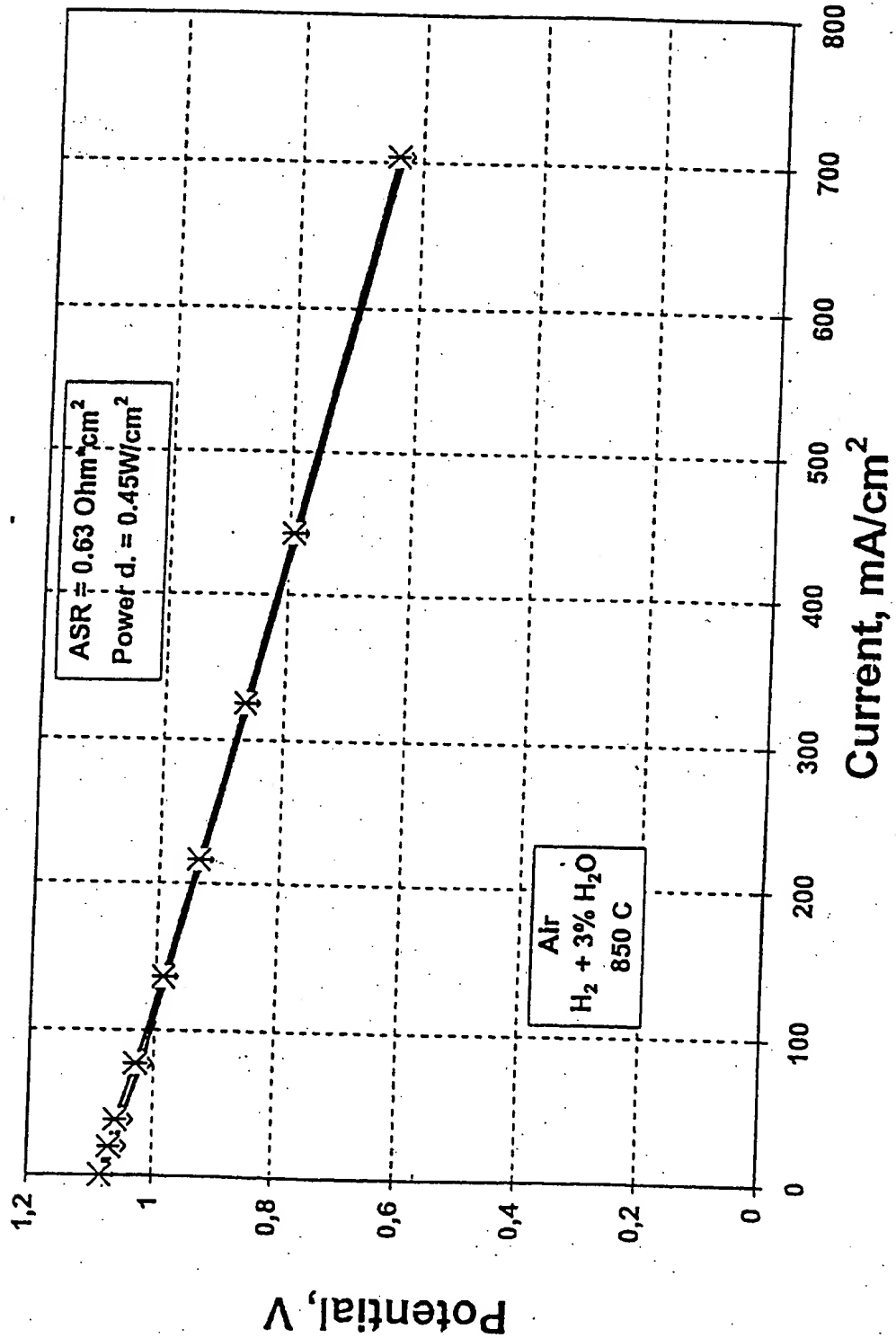


Fig 12